UEBER

OXYCHINOLIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET DER
KGL. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITAET MÜNCHEN

EINGEREICHT VON

KARL BEDALL

AUS MÜNCHEN.

LEIPZIG-REUDNITZ.
DRUCK VON OSWALD SCHMIDT.
1882.

UEBER

OXYCHINOLIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET DER
KGL. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITAET MÜNCHEN

EINGEREICHT VON

KARL BEDALL

AUS MÜNCHEN.

LEIPZIG-REUDNITZ.
DRUCK VON OSWALD SCHMIDT.
1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0133

Einleitung.

Die grossartigen Erfolge, welche die Chemie in letzter Zeit auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen errungen, legen für die Richtigkeit der Theorien, von welchen man bei Darstellung der epochemachenden Verbindungen, wie des Indigos und des Alizarins ausging, ein glänzendes Zeugniss ab. Sie berechtigen uns aber zugleich annehmen zu dürfen, dass die künstliche Herstellung einer andern Reihe von Körpern in nicht zu langer Zeit gelingen werde, die synthetische Darstellung der Alkaloide.

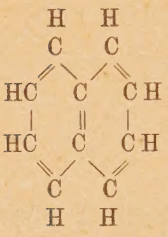
Die Lösung dieses in sanitärer Beziehung so hochwichtigen Problems bietet umsomehr Aussicht auf Erfolg, als die Erforschung der Zusammensetzung dieser Körper in neuester Zeit derart vorgeschritten ist, dass bei manchen Alkaloiden wie Atropin und Narcotin die Constitution bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt, bei andern wenigstens Einsicht in ihre Constitution gewonnen werden konnte.

Man darf höchst wahrscheinlich alle Alkaloide als Glieder einer grossen Gruppe betrachten, welcher wie den aromatischen Verbindungen das Benzol, das Pyridin zur Grundlage dient.

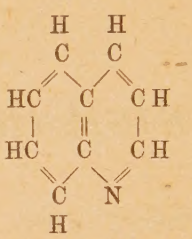
Der Nachweis eines Pyridinrestes in den meisten Alkaloiden spricht für die Richtigkeit dieser Annahme: so finden wir Pyridin mit Wasserstoff verbunden im Piperidin, mit Methylgruppen vereinigt als Picolin, Lutidin, Collidin,

in der Apophyllensäure als Pyridincarbonsäuremethylester, mit Benzolresten zu einem dem Naphtalin ähnlicheu Körper vereinigt als Chinolin.

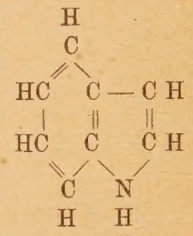
Letzteres steht in der Mitte zwischen Naphtalin und Indol, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Naphtalin.



Chinolin.



Indol.

Die Aehnlichkeit der Structur des Chinolins mit der des Naphtalins veranlasst dazu die Wirkung solcher Agentien auf Chinolin zu erproben, die bei Naphtalin gute Dienste geleistet haben.

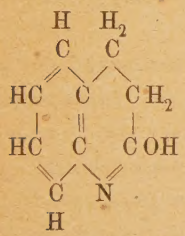
Die zwischen Indol und Chinolin bestehenden engen Beziehungen haben es nicht nur ermöglicht einen Einblick in die Structur des Chinolins zu gewinnen, wie später noch besonders hervorgehoben werden soll, sondern sind auch zu Fingerzeigen geworden für die Darstellung solcher Chinolinderivate welche auf direktem Wege nicht erhalten werden konnten.

Nach den Anschauungen der meisten Chemiker gilt das Chinolin als Ausgangsmaterial für die Synthese mehrerer Alkaloide, zumal in den Chinabasen die Verbindung eines Chinolinrestes mit Aethylpyridin wahrscheinlich geworden ist.

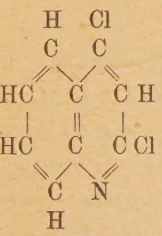
Wie uns ein Blick in die zur Zeit noch nicht sehr umfangreiche Literatur der Chinolinderivate lehrt, ist das Chinolin seit seiner Entdeckung und Darstellung durch Gerhard 1842, mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Es wurde durch Schmelzen von Cinchonin mit Aetznatron als flüchtiges Oel gewonnen und war immer von einer homologen Base, dem

Lepidin begleitet, von welchem es durch oftmaliges Umkrystallisiren der Platindoppelsalze getrennt wurde. In Folge der Schwierigkeiten, mit denen die Reindarstellung des Chinolins verknüpft war und des Mangelns aller Anhaltspunkte über die Constitution dieses Körpers bestanden die ersten Resultate lediglich in Darstellungsmethoden von Salzen und Doppelsalzen des Chinolins, sowie gewisser Amoniumverbindungen mit Jodalkylen, von denen das Cyanin, eine Verbindung des Chinolins mit Amyljodid und Lepidin, als blauer Farbstoff noch hie und da Anwendung findet.

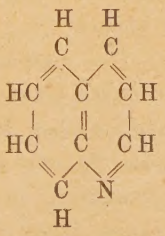
Eine Erklärung der Constitution des Chinolins wurde zwar 1868 von Koerner durch Aufstellung der heute noch giltigen Formel versucht. Dieselbe gewann auch durch die im folgenden Jahre von Ador und Baeyer ausgeführten Synthesen der Pyridinbasen bedeutend an Wahrscheinlichkeit; allgemeine Annahme fand sie jedoch erst 1879 als durch Baeyer's Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril die Richtigkeit derselben auf das überzeugendste bewiesen wurde. Nach den Erfahrungen die Baeyer bei der künstlichen Darstellung des Indigblaus gesammelt, liess er auf Hydrocarbostyril, das innere Anhydrid der Orthoamidohydrozimmtsäure, Phosphorpentachlorid einwirken und erhielt ein Dichlorchinolin, aus welchem durch Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig Chinolin gebildet wurde. Folgende Formel mag den Process anschaulicher machen:



Hydrocarbostyril.

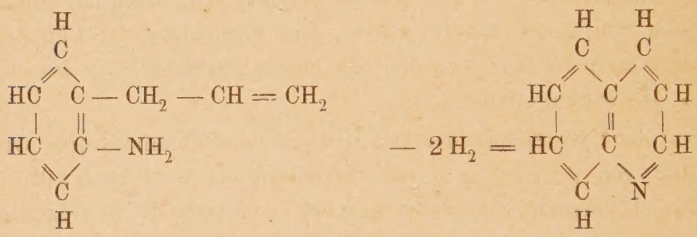


Dichlorchinolin.



Chinolin.

Gleichzeitig mit Baeyer wies auch Koenigs nach, dass dem Chinolin obige Zusammensetzung zukomme, indem er nach dem Verfahren, das Aronheim zur synthetischen Darstellung des Naphtalins aus Phenylbutylen eingeschlagen, Allylanilin über erhitztes Bleioxyd destillirte und ebenfalls Chinolin erhielt. Der Process verläuft nach der Gleichung:



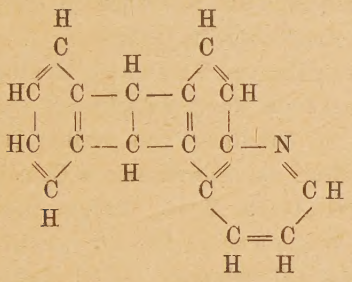
Allylanilin. Chinolin.

Durch diese Synthesen war der Beweis geliefert, dass das Chinolin als Naphtalin aufzufassen ist, in welchem das Stickstoffatom eine CHgruppe ersetzt. Beide Darstellungsmethoden lieferten jedoch nur geringe Ausbeuten. Auch eine neue Synthese von Koenigs ausgeführt durch trockne Destillation von Acroleïnanilin gab nur ca. 7% Chinolin.

Es war daher von grossem Vortheil für das weitere Studium des Chinolins, als es Skraup 1880 gelang eine Darstellungsmethode aufzufinden, die es ermöglichte, diesen vorher so schwierig und kostspielig rein darzustellenden Körper nunmehr zu allen Versuchen in hinreichender Menge verwenden zu können.

Den Anstoss zur Entdeckung dieser Chinolinsynthese gab die Untersuchung eines Alizarinfarbstoffes, des Alizarinblaus. Nach Angaben Prudhommes hatte der Chemiker Brunck durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Nitroalizarin das Alizarinblau erhalten. Bei genauerer Untersuchung dieses Körpers bekam Gräbe durch Destillation desselben über Zinkstaub eine sauerstofffreie tertiäre Base, die

sich in mancher Beziehung dem Acridin ähnlich verhielt. Er glaubte ihr daher die Constitution des Chinolins ertheilen zu müssen und bezeichnete sie als Anthrachinolin; es vertritt demnach hier das Anthracen die Stelle des Benzols und das Anthrachinolin ist folgendermassen zusammengesetzt:



Skraup fand nun, dass bei Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Nitrobenzol kleine Mengen Chinolin entstanden, desgleichen nahm er Chinolinbildung mit etwas besserer Ausbeute wahr, wenn er statt Nitrobenzol Anilin anwandte. Er verfiel deshalb darauf, ein Gemisch von Anilin und Nitrobenzol zu verwenden und erzielte damit Ausbeuten von 70 % Chinolin.

Der Process bei der Chinolinbildung nach Skraup verläuft nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 NO_2 + 2\,C_6 H_5 NH_2 + 3\,C_3 H_8 O_3 = 3\,C_9 H_7 N + 11\,H_2O$$

Die ersten Angaben über Derivate des Chinolins, welche durch direkte Substitution erhalten wurden, rühren von Lubavin 1869 her, welcher durch die von Ador und Baeyer aufgefundenen Synthesen des Picolins und Collidins angeregt, auch das Chinolin einer eingehenderen Untersuchung unterwarf und nach manch' vergeblichem Versuch Chinolin mittels Salpetersäure oder Chromsäure zu oxydiren, durch mehrtägiges Erhitzen von Chinolin mit Schwefelsäure im Wasserbade eine Chinolinsulfosäure, von der später ausführlicher die Rede sein

soll, und ein Tribromchinolin durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Chinolin erhielt. Zehn Jahre später versuchte Königs das Chinolin durch Salpetersäure unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure zu nitriren und erhielt ein Mononitrochinolin, das aus Benzol in schönen Prismen krystallisirte und beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure ein in schönen Blättchen krystallisirendes Amidochinolin lieferte.

Nach Bekanntgabe von Skraup's Synthese wurden mehrfach Versuche angestellt durch Substitution auf direktem Wege Chinolinderivate zu erhalten. So stellte la Coste durch Einwirkung von Brom auf schwefelsaures Chinolin im geschlossenen Rohr bei 180° C. ein Mono- und ein Dibromchinolin dar. Königs und Wischnegradsky erhielten durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Chinolin ein Tetrahydrochinolin, welches allem Anschein nach die vier Wasserstoffatome am Pyridinkern gebunden hielt. Auch die von Lubavin vergeblich versuchte Oxydation des Chinolins wurde von Königs durch Einwirkung von Kaliumpermanganat erreicht und eine Pyridindicarbonsäure erhalten. Durch diese Reaktion ist uns ein Mittel gegeben, die Stellung der substituirend eingetretenen Gruppe mit grösster Sicherheit zu bestimmen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden nämlich die im Benzolkern stehenden Gruppen eliminirt, die im Pyridinkern eingetretenen dagegen bleiben erhalten und geben zur Bildung substituirter Pyridincarbonsäuren Anlass. Für alle eben genannten Substitutionsderivate beweist diese Reaktion die Stellung der negativen Gruppe im Benzolkern.

Um auf indirektem Wege Substitutionsderivate des Chinolins zu erhalten, stehen uns hauptsächlich drei Mittel zur Verfügung:

Die erste Methode beruht auf der bereits angegebenen Bildung von Chinolinderivaten aus Abkömmlingen der Amidozimmtsäure; nach derselben wurde z. B. ein Aethylchinolin aus Nitrophenylangelicasäure erhalten, welches die Aethylgruppe

am Pyridinkern gebunden hält. Die zweite Methode, nach Skraup's Verfahren ausgeführt, liefert Chinolinderivate mit der substituirten Gruppe im Benzolkern. Dieselben werden durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf substituirte Nitro- und Amidobenzole erhalten. Hier seien die aus Nitro- und Amidobenzoësäure dargestellten Chinolinbenzcarbonsäuren, die aus Nitro- und Amidotoluol erhaltenen Toluchinoline und endlich die aus Nitro- und Amidophenolen hergestellten Oxychinoline, auf die ich später zurückkommen werde, erwähnt. Drittens lassen sich Chinolinderivate aus den Chinabasen durch Einwirkung oxydirender Mittel erhalten; so stellte Weidel aus Cinchonin durch Einwirkung von Salpetersäure mehrere Oxydationsproducte her, die Chinolsäure, ein nitrirtes Dioxychinolin, von Königs auch direkt dargestellt; ferner eine isomere Pyridindicarbonsäure, die Cinchomeronsäure, und die mit Skraup's Chinolinbenzcarbonsäuren isomere Cinchoninsäure, welche die Carboxylgruppe am Pyridinkern gebunden enthält. Durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid bei verschiedenen Temperaturgraden erhielt Weidel zwei isomere Sulfocinchoninsäuren, welche beim Schmelzen mit Aetzkali die entsprechenden Oxycinchoninsäuren lieferten, beim Erhitzen letztgenannter Säuren für sich bildeten sich zwei Oxychinoline, die Weidel als α und β Chinophenol unterschied. Beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat lieferte α Oxycinchoninsäure Pyridintricarbonsäure, es war hierdurch die Stellung der Hydroxylgruppe im Benzolkern bewiesen.

Gelang es demnach die Cinchoninsäure auf direktem Wege zu sulfuriren und durch Schmelzen mit Kali daraus eine Oxycinchoninsäure darzustellen, so lag es nahe, auch Chinolin selbst einer ähnlichen Operation zu unterwerfen und Lubavins Chinolinsulfosäure mit Aetznatron zu schmelzen, wiewohl sich dieselbe nach Lubavin's Angaben hierbei zersetzen und Chinolin zurückgebildet werden sollte. Die Wiederholung des Versuches ergab auch in der That ein schön krystallisirendes

Oxychinolin, das sich mit Weidel's α Chinophenol identisch erwies und Chinolin selbst an Reaktionsfähigkeit weit übertraf. so dass die Darstellung einer Reihe neuer Chinolinderivate daraus zu erwarten und eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers angezeigt war.

Zur Constitution des Oxychinolins.

Legen wir dem Chinolin die Eingangs erwähnte und bewiesene Körner'sche Constitutionsformel zu Grunde, so finden wir, dass sieben isomere Oxychinoline existiren können, und wie schon bemerkt, sind deren auch mehrere bekannt und dargestellt; bei dreien dieser isomeren Oxychinoline kann sich die Hydroxylgruppe im Pyridinkern befinden, eines derselben ist das von Cahours aus Orthonitrozimmtsäureäther durch Reduktion mit alkoholischem Schwefelammon dargestellte und von Baeyer genauer untersuchte Carbostyril. Die Existenz einer Hydroxylgruppe in diesem Körper wurde von Ostermaier und Friedländer neuerdings mit grosser Wahrscheinlichkeit dadurch nachgewiesen, dass sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzen lässt, und so ein Monochlorchinolin entsteht, welches durch Erhitzen mit Wasser wieder in Salzsäure und Carbostyril zerlegt wird.

Ein anderes Oxychinolin, dessen Constitution noch wenig aufgeklärt ist, ist das von Kretschy und Mahly dargestellte Kynurin. Dasselbe wird aus der im Hundeharn vorkommenden Kynurensäure durch Erhitzen erhalten und gibt beim Destilliren über Zinkstaub Chinolin. Diese beiden Reaktionen lassen Kynurensäure als Oxychinolincarbonsäure isomer mit Oxycinchoninsäure erkennen. Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde noch nicht versucht, da das Ausgangsmaterial nur mit viel Mühe zu beschaffen ist.

Auch Weidel's β Chinophenol ist noch nicht oxydirt worden, der Eintritt der Hydronylgruppe fand indess wahrscheinlich im Benzolkern statt, da bis jetzt keine Substitution negativer Gruppen im Pyridinkern auf direktem Wege erreicht werden konnte.

Die Stellung der Hydroxylgruppe zum Stickstoffatom würde sich wohl am einfachsten durch Vergleichen des Oxychinolins mit den von Skraup aus den substituirten Phenolen dargestellten Oxychinolinen erkennen lassen, leider ist nur die Darstellungsweise derselben in einem kurzen Patentauszug publicirt, von ihrem chemischen Verhalten und physikalischen Eigenschaften ist nichts bekanntgegeben.

Auch Weidel gelangte bei der sehr eingehenden Untersuchung seines α Chinophenols zu keinem andern Resultate, als dass die Hydroxylgruppe im Benzolkern substituirt sei, die Stellung derselben zum Stickstoffatom ist auch von ihm nicht festgestellt worden. Um diese Frage zu erledigen, gab es zwei Wege, entweder Skraup's Versuch zu wiederholen oder, allerdings weniger sicher, die Stellung der Sulfogruppe in der Chinolinsulfosäure zu ermitteln und daraus auf die Stellung der Hydroxylgruppe zu schliessen. Beide Wege wurden eingeschlagen und die Orthostellung der Hydroxylgruppe für unser auf direktem Wege dargestelltes Oxychinolin übereinstimmend nachgewiesen.

Es seien in Folgendem kurz die Momente angegeben, welche über die Constitution desselben Aufschluss geben:

I. Dasselbe gibt mit Salzsäure eine dem Chlorammonium entsprechende Verbindung, mit Platinchlorid ein Doppelsalz, ist mithin eine Base.

II. Durch reducirende Mittel wird es wie Chinolin selbst, in ein Tetrahydrür übergeführt, welches die Eigenschaften einer sekundären Base zeigt, das Oxychinolin ist somit eine tertiäre Base.

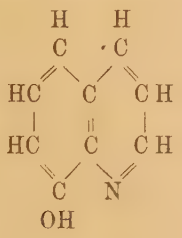
III. Beim Kochen mit Benzoylchlorid bildet Oxychinolin

einen Benzoësäureester. Ausserdem lässt sich der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metalle wie Natrium ersetzen und werden dabei wenig beständige, den Phenolsalzen entsprechende Verbindungen gebildet. Besser gelingt die Einführung von Methyl, wobei sich dem Anisol des Phenols entsprechende Aether bilden. Durch diese Reaktionen wird das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe constatirt.

IV. Verschiedene Reaktionen z. B. mit Eisenchlorid, Schmelzpunkt etc. ergeben die Identität unseres Oxychinolins mit Weidel's Chinophenol, welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridindicarbonsäure liefert, mithin die Hydroxylgruppe am Benzolkern hält, folglich ist auch bei unserm Oxychinolin die Stellung der Hydroxylgruppe am Benzolkern bewiesen.

V. Die Wiederholung von Skraup's Methode, Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Orthonitro- und Orthoamidophenol, ergab mit unserm Oxychinolin identisches Orthochinophenol, die Orthostellung der Hydroxylgruppe zum Stickstoff ist somit bewiesen. Ueber die Ausführung des Versuches will ich nichts weiter erwähnen, da Skraup vielleicht doch noch Ausführlicheres bekannt geben will, und ich dem nicht vorgreifen möchte.

Die Bestimmung der Stellung der Hydroxylgruppe aus der Stellung der Sulfogruppe der Chinolinsulfosäure soll am Schluss der Abhandlung ihre Stelle finden. Die Formel des Oxychinolins gestaltet sich demnach folgendermassen:



Darstellung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsmaterial wurde die von Lubavin 1869 dargestellte Chinolinmonosulfosäure benutzt. Derselbe stellte sie in der Weise her, dass er Chinolin mit dem zehnfachen Gewichte concentrirter oder besser, rauchender Schwefelsäure mehrere Tage bei Wasserbadtemperatur digerirte, die Schwefelsäure mittels Aetzbaryt entfernte und das durch Eindampfen zur Trockne erhaltene Barytsalz der Chinolinsulfosäure mittels der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzte.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhielt er die Säure in gut ausgebildeten Krystallen. Ich kann seine Resultate hier bestätigen, möchte aber zur Vereinfachung des Verfahrens folgende kleine Abänderung empfehlen. Erhitzt man Chinolin mit der siebenfachen Menge rauchender Schwefelsäure im Oelbade auf 110° C., so ist die Reaktion schon nach fünf Stunden beendet, was sich daran erkennen lässt, dass Natronlauge aus einer Probe des Gemenges kein freies Chinolin mehr ausscheidet. Beim Verdünnen des Säuregemenges mit der 3—4 fachen Menge destillirten Wassers krystallisirt nach kurzem ein grosser Theil der gebildeten Chinolinsulfosäure aus; man erhält so 110—120% des angewandten Chinolins als Sulfosäure. Zur Reinigung von etwas beigemengtem Farbstoff genügt eine zweimalige Krystallisation vollständig. Der in der Schwefelsäure gelöst gebliebene Theil der Chinolinsulfosäure lässt sich durch Neutralisiren mit Kalk oder Baryumcarbonat

nur schwierig gewinnen, und enthält neben Orthochinolinsulfosäure nicht unbedeutende Mengen Metachinolinsulfosäure. Untersuchungen über die Trennung der beiden Säuren sind im Gang. Die zuerst auskrystallisirende Chinolinsulfosäure enthält nur Spuren der Metasäure. Die Eigenschaften der Orthochinolinsulfosäure sind von Lubavin vollkommen genau dargelegt worden. Die Kalk- und Barytsalze konnten nicht krystallisirt erhalten werden, das Natriumsalz dagegen scheidet sich aus concentrirten Lösungen in feinen weissen concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche an den Wänden des Krystallisationsgefässes efflorescirен.

Darstellung des Oxychinolins.

Zum Schmelzen bediente ich mich eines Silbertiegels, der ungefähr 400 cc. fasste; in demselben wurden Portionen von 60,0 Chinolinsulfosäure verarbeitet. Zunächst wurden zwei Theile (120,0) Aetznatron unter Zusatz von etwas Wasser geschmolzen und dann die feingepulverte Sulfosäure portionenweise zugegeben. Beim Eintragen der letzten Theile Sulfosäure wurde der Tiegelinhalt krümmelig und erforderte nunmehr eine beträchtliche Hitze, um wieder in Fluss zu kommen; zugleich bräunte sich die Masse unter Auftreten von etwas Chinolindampf und schmolz schliesslich zu einer grünlichen Flüssigkeit, wobei ein eigenthümlicher Geruch, an Cyanbenzol erinnernd, auftrat; in diesem Moment wurde das Schmelzen unterbrochen, da sonst tiefer gehende Zersetzung zu befürchten stand, die Masse erkalten gelassen und in Wasser gelöst. Zur Beschleunigung der Operation wurde verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt und gelinde erwärmt, wobei sich reichlich Schwefeldioxyd entwickelte. Die saure Lösung wurde mit kohlensaurem Natron abgestumpft und ein kleiner Ueberschuss desselben zugegeben, wodurch das Oxychinolin grösstentheils abgeschieden wurde und als Gemenge von filzigen graugrünen Nadeln erstarrte. Zur weitern Reinigung wird dasselbe der trocknen Destillation unterworfen oder besser durch überhitzten Wasserdampf übergetrieben. Es verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht und setzt sich schon im

Kühler als krystallinische Masse fest. In der Vorlage krystallisirt dasselbe beim Erkalten in mehrere Zoll langen, weissen Nadeln aus. Das mitübergehende Wasser hält noch immer etwas Oxychinolin in Lösung und lohnt es sich, dasselbe durch Eindampfen in saurer Lösung und Fällen mit Soda noch zu gewinnen, doch zeigt letzteres gewöhnlich eine graue Farbe und wird am besten einer frischen Portion darzustellenden Oxychinolins beigegeben und nochmals destillirt. Die grüne Farbe rührt von einem Harze her, das sich beim Schmelzen der Sulfosäure bildet und durch Säuren mit brauner Farbe gelöst, durch Sodalösung als flockiger grüner Niederschlag gefällt wird; dasselbe bleibt beim Uebertreiben im Kolben zurück und setzt sich beim Erkalten als grüner Kuchen am Boden des Gefässes fest.

Es schliesst noch beträchtliche Mengen von Oxychinolin ein, die durch trockne Destillation daraus wiedergewonnen werden können. Man erhält so bei richtigem Schmelzen und Sammeln der Rückstände circa 80% der theoretischen Ausbeute oder 56% der angewandten Sulfosäure als Oxychinolin.

Das Oxychinolin krystallisirt aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie verdünntem Alkohol, Aether, Benzol etc., in langen weissen prismatischen Nadeln, von eigenthümlichem, in der Kälte safranähnlichen, beim Erhitzen entschieden phenolartigem Geruch. Es schmilzt bei 75^0 C. (Weidel gibt an bei 70—71° C, jedoch verschiedene Versuche zeigten beim Bestimmen des Schmelzpunkts die Temperatur von 75^0) und sublimirt in weissen Nadeln, die den phenolartigen Geruch in höherem Grade besitzen; in Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in verdünnten Säuren und verdünnten ätzenden Alkalien löst es sich leicht, durch kohlensaures Natron wird es aus saurer Lösung gefällt, aus concentrirter Natronlauge scheiden sich beim Eintragen von Oxychinolin kleine Krystalle einer Natriumverbindung ab, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Aether nimmt es nur aus neutraler Lösung oder aus sodahaltenden Flüssig-

keiten vollständig auf, durch alkalische oder saure Flüssigkeiten kann es ihm wieder entzogen werden.

Quantitative Belege:

I 0,1165 grm. Oxychinolin lieferten bei 721 mm Barometerstand und 10° C. Temperatur 10,2 cc. Stickstoff.

II 0,1283 grm. ergaben 0,0572 grm. Wasser und 0,350 grm. Kohlendioxyd.

III 0,2176 grm. gaben 0,0906 grm. Wasser und 0,5951 grm. Kohlendioxyd.

Daraus berechnen sich folgende Procentwerthe:

	C	H	N	O
I	—	—	9,94%	—
II	74,5%	4,96%	—	—
III	74,5%	4,62%	—	—

für die Formel $C_9 H_7 NO$ berechnen sich

74,48% C, 4,83% H, 9,65% N

Für die Identität mit Weidel's α Chinophenol zeugen folgende Reaktionen: Eisenchlorid gibt mit neutralen Oxychinolinlösungen eine grüne Färbung, die auf Zusatz von etwas Soda rothbraun wird. Eisenvitriol gibt eine rothe Färbung, später entsteht ein schwarzer Niederschlag. Silberlösung wird weiss gefällt, beim Erwärmen erfolgt Lösung, ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reducirt. Mit Bleiessig entsteht eine weisse Trübung, mit essigsaurem Kupfer ein grüner flockiger Niederschlag, beim Erwärmen löslich.

Platinsalz: Fügt man zur salzsauren Lösung des Oxychinolins Platinchlorid, so entsteht sofort ein dicker gelber Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser und Salzsäure. Aus heisser Lösung krystallisirt das Platindoppelsalz in hellgelben seidenglänzenden Nadeln. Das umkrystallisirte Salz wird mit Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Erhitzen auf 110° C. verliert dasselbe zwei Molekel Krystallwasser.

0,206 grm. lufttrockner Substanz gaben beim Trocknen im

Luftbad bei 110° C. 0,0105 grm. Wasser ab, entsprechend 5%, berechnet für die Formel $PtCl_4 + 2(C_9H_7NO, HCl) + 2H_2O$ 4,9%, eine mit derselben Menge ausgeführte Platinbestimmung lieferte 0,0544 Platin = 26,4%, berechnet 26,4% Pt.

Das Platindoppelsalz verhält sich demnach ganz analog dem von Weidel dargestellten; ebenso das salzsaure Salz, welches man erhält, wenn man concentrirte Lösungen von Oxychinolin in Salzsäure im Vacuum langsam verdampfen lässt. Es scheidet sich dann in kleinen verfilzten weissen Nädelchen ab und ist sehr leicht löslich in Wasser.

Derivate des Oxychinolins.

Benzoylverbindung.

Um das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Oxychinolin nachzuweisen, wurde der Benzoësäureester desselben dargestellt. Beim Erwärmen von einem Theil Oxychinolin mit zwei Theilen Chlorbenzoyl tritt alsbald Reaktion ein, es entsteht genannte Verbindung, während Salzsäure entweicht, nach der Gleichung:

$$C_9 H_6 N OH + C_6 H_5 CO Cl = C_6 H_5 CO - O - C_9 H_6 N + H Cl$$

Um den Ester von überschüssigem Benzoylchlorid zu befreien, wurde dasselbe durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser und Waschen mit verdünnter Natronlauge zersetzt und mehrere Stunden stehen gelassen, bis aller Geruch verschwunden war. Der auch dann noch sich etwas klebrig anfühlende Ester wurde abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Zur vollständigen Reinigung ist es nöthig die Krystalle zu zerreiben, nochmals mit Natron haltendem Wasser zu waschen und aus Alkohol zu krystallisiren.

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stellte weisse, harte, glänzende Ksystalle dar, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen entwickelt sich Geruch nach Benzoësäure. Der Schmelzpunkt lag uncorr. bei 120° C.

Eine mit 0,1917 grm. Substanz ausgeführte Analyse

lieferte 0,0757 gr. Wasser und 0,5412 grm. Kohlendioxyd, entsprechend 4,38 % Wasserstoff und 77 % Kohlenstoff, für die Formel $C_{16}H_{11}NO_2$ berechnen sich 4,4 % Wasserstoff und 77,1 % Kohlenstoff.

Methyläther des Oxychinolins.

Da die Metallsalze des Oxychinolins, ähnlich wie diejenigen des Phenols, sich nicht leicht gut charakterisirt erhalten lassen, wurde der Versuch gemacht, den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl zu ersetzen und einen dem Anisol des Phenols entsprechenden Körper zu erhalten, ein Methoxychinolin oder analog Weidel's Chinophenol gebildet, Chinanisol. Man erhält diese Verbindung sehr leicht beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Chinophenolkalium und Jodmethyl. Zur Darstellung wurden 40 grm. Oxychinolin und 18 grm. Aetzkali in 80 grm. Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, und zur erkalteten Lösung 40 grm. Jodmethyl zugegeben. Die Reaktion des Jodmethyls auf das Oxychinolin findet schon beim Eingiessen statt, wird aber erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet, immerhin bleibt auch bei tagelangem Kochen etwas Oxychinolin unangegriffen und lässt sich aus den Rückständen wieder gewinnen. Der Beginn der Reaktion zeigt sich durch das Auftreten einer intensiv rothen Färbung an, die Beendigung erkennt man daran, dass sich kein Jodkalium mehr abscheidet. Ist dies der Fall, so destillirt man den Methylalkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und gibt einen beträchtlichen Ueberschuss von Natronlauge zu. Aether nimmt daraus ziemlich langsam das Methoxychinolin etwas roth gefärbt auf, Ligroin löst es vollkommen farblos, aber bedeutend schwieriger. Beim Verdunsten des Aethers oder Ligroins bleibt das Methoxychinolin als rothbraunes oder schwachgrünlich gefärbtes Oel zurück und lässt sich durch Destillation farblos erhalten.

Das Methoxychinolin oder Chinanisol löst sich leicht in

Alkohol, Benzol, schwerer in Aether und Ligroin, wenig in Wasser, mit Wasserdämpfen ist es merklich flüchtig und aus dem Destillat mit Natronlauge abzuscheiden. Sein Siedepunkt liegt ziemlich hoch. Es besitzt den Charakter einer Base, verbindet sich daher leicht mit Säuren zu gut krystallirenden Salzen, welche jedoch ziemlich hygroscopisch sind. Die Ausbeute an reinem Methoxychinolin beträgt circa 50% des angewandten Oxychinolins. Die Ursache dieser verhältnissmässig geringen Ausbeute dürfte wohl darin zu suchen sein, dass die Reaktion nicht vollkommen glatt verläuft und sich ausser dem schon erwähnten rothen Farbstoffe noch harzige Nebenprodukte bilden; die Gegenwart einer geringen Menge eines Jodmethylats konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Eigenschaften des von Skraup aus Chinin erhaltenen Methoxychinolins sind von denen unseres Körpers vollkommen verschieden; da jedoch auch bei Skraup's Methoxychinolin die Methoxylgruppe im Benzolkern substituirt ist, müsste sich dasselbe leicht aus einem seiner isomeren Chinophenole darstellen lassen.

Salze des Methoxychinolins: das chlorwasserstoffsaure Salz wird erhalten durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Methoxychinolins, es scheidet sich hierbei als flockige, harzige Masse vollständig ab. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von etwas Aether lässt es sich in schönen, dicken, wenig gefärbten Prismen gewinnen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol, kaum in Aether und Ligroine. Eine mit 0,259 grm. im Exsiccator getrockneter Substanz ausgeführte Chlorbestimmung gab 0,1874 grm. Chlorsilber, entsprechend 17,9% Chlor, für die Formel $C_9 H_6 NOCH_3$, HCl berechnet sich 18,1% Chlor.

Das Platindoppelsalz krystallisirt beim Zusammenbringen der heissen alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in langen gelben Nadeln und ist in Wasser

und Aether schwer löslich. 0,302 grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben 0,0807 grm. Platin, entsprechend 26,72%, für die Formel $(C_{10} H_{10} NOCl)_2 PtCl_4$ berechnet 26,7% Platin.

Das Picrat entsteht beim Eingiessen von heisser Picrinsäurelösung in die alkoholische Lösung des Methoxychinolins als gelblicher krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, aus heissem Alkohol krystallisiren schöne gelbe Nadeln oder schmale Blättchen. Eine mit 0,2042 grm. trockener Substanz ausgeführte Analyse lieferte 0,3617 grm. Kohlendioxyd und 0,057 grm. Wasser, entsprechend 48,3% Kohlenstoff und 3,1% Wasserstoff; für die Formel $C_{10} H_9 NO$, $C_6 H_3 N_3 O_7$ berechnen sich 48,48% Kohlenstoff und 3,03% Wasserstoff.

Oxychinolinhydrür.

Die von Wischnegradsky und Koenigs durch Behandeln des Chinolins mit Zinn und Salzsäure, erzielten Resultate veranlassten uns, auch das Oxychinolin einer solchen Reduction zu unterwerfen und wir erhielten einen schön krystallisirenden Körper, der Formel $C_9 H_{11} NO$ entsprechend, also ein Tetrahydrür des Oxychinolins.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Oxychinolin in ein Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, etwa eine Stunde bei Wasserbadtemperatur damit digerirt und die vom ungelösten Zinn abgegossene Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten der Lösung schieden sich zolllange weisse Nadeln einer Doppelverbindung von Oxychinolinhydrür und Zinnchlorür ab, welche in Salzsäure ziemlich schwer löslich waren. Die Mutterlauge konnte ohne Verlust an Substanz entfernt werden. Aus der in viel Wasser gelösten Doppelverbindung wurde das Zinn mittels Schwefelwasserstoff vollständig ausgefüllt und durch Filtriren beseitigt, das Filtrat auf dem

Wasserbad zur Trockne eingedampft, in wenig Wasser aufgenommen und das Tetrahydrür mit Sodalösung gefüllt.

Aus sehr concentrirten Lösungen scheidet es sich hierbei in weissen glänzenden Blättchen ab, aus der Mutterlauge lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine beträchtliche Menge gewinnen. Zur vollständigen Reinigung genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol.

Das Hydrooxychinolin löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in kaltem Wasser und Ligroine. Aus concentrirten Lösungen erhält man es in weissen Nadeln oder glänzenden Blättchen; mit Wasserdämpfen ist es kaum flüchtig und besitzt in reinem Zustande keinen Geruch. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in Nadeln. Es schmilzt bei 120° C. Säuren lösen es leicht, beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung bald röthlich bis braun. Eisenchlorid gibt damit eine charakteristische rothbraune Färbung, beim Erwärmen wird es reducirt. Chromsaures Kali greift es heftig an. Die mit 0,2082 grm. ausgeführte Analyse ergab 0,5538 grm. Kohlendioxyd und 0,144 grm. Wasser, entsprechend 72,5% Kohlenstoff und 7,6% Wasserstoff; die mit 0,212 grm. ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte 18 cc. Stickstoff, entsprechend 9,5% Stickstoff; für die Formel $C_9 H_{11} NO$ berechnen sich 72,4% Kohlenstoff, 7,4% Wasserstoff und 9,4% Stickstoff.

Das salzsaure Salz des Hydrooxychinolins wird durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Hydrooxychinolin in Alkohol und Aether erhalten, es krystallisirt bei vorsichtigem Aetherzusatz in schönen weissen Prismen aus; an der Luft absorbirt es rasch Feuchtigkeit und färbt sich roth.

Die Reduction scheint sich nur am Pyridinkern zu vollziehen, für zwei Wasserstoffatome wenigstens gibt folgende Reaktion den Beweis, dass dieselben nur am Pyridinkern addirt sein können.

Fügt man nämlich zu einer kalt gehaltenen Lösung von Hydrooxychinolin in verdünnter Schwefelsäure Natriumnitrit, so scheidet sich alsbald ein schwachgelb gefärbter Niederschlag krystallinisch ab, zuweilen erhält man schöne Blättchen. Die rasch ausgewaschene und getrocknete Verbindung wird aus Ligroine umkrystallisirt in schwachgelblich gefärbten, dreieckig zugespitzten Tafeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 67—68° C.

Mit Phenol und Schwefelsäure gibt dieselbe in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction; in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure löst sie sich unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung eines braunen Farbstoffs. In Wasser ist sie mit gelber Farbe etwas löslich, in Alkalien löst sie sich sehr leicht. Die mit 0,149 grm. ausgeführte Analyse lieferte 0,332 grm. Kohlendioxyd und 0,0795 grm. Wasser, entsprechend 60,7% Kohlenstoff und 5,9% Wasserstoff, die Verbindung stellt also ein Nitrosohydrooxychinolin dar, von der Zusammensetzung $C_9H_{10}(NO)NO$, für welche Formel sich 60,67% Kohlenstoff und 5,6% Wasserstoff berechnen.

Löst man die Nitrosoverbindung in Eisessig und gibt Zinkstaub zu, so wird ganz glatt wieder Hydrooxychinolin zurückgebildet.

Durch diese Reaktionen wird der Beweis geliefert, dass das Tetrahydrooxychinolin eine sekundäre Base ist, in welcher der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt werden kann.

Hydrochinanisol.

Wie Oxychinolin lässt sich auch Methoxychinolin durch Zinn und Salzsäure reduciren; das salzsaure Tetrahydrochinanisol gibt mit Zinnchlorür ein in Salzsäure sehr schwer lösliches Doppelsalz, das in langen weissen prismatischen Nadeln krystallisirt. Versetzt man die wässrige Lösung desselben mit überschüssiger Natronlauge und schüttelt mit Aether aus, so bleibt das Hydrochinanisol beim Verdunsten desselben als dickes

farbloses Oel zurück. Dasselbe besitzt einen in der Kälte süsslichen, beim Erwärmen stechenden, beissenden Geruch, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol und Benzol löst es sich sehr leicht, etwas schwerer in Aether und Ligroine, kaum in Wasser. Mit Säuren bildet es wohl charakterisirte Salze:

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Hydrochinanisols und wird durch Zusatz von Aether in dicken weissen Prismen abgeschieden. Es löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol. Eine mit 0,186 grm. im Exsiccator getrockneter Substanz ausgeführte Analyse lieferte 0,411 grm. Kohlendioxyd und 0,121 grm. Wasser entsprechend 60,2% Kohlenstoff und 7,1% Wasserstoff; für die Formel $C_9H_{10}N(OCH_3)$, HCl berechnen sich 60,3% Kohlenstoff und 7% Wasserstoff.

Das Platindoppelsalz bildet sich, wenn man die lauwarme Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid zusammenbringt; einmal abgeschieden ist es in Wasser schwer löslich, beim Kochen wird es zersetzt, indem sich das Hydrür auf Kosten des Platinchlorids oxydirt. Wie letzteres wird auch Eisenchlorid reducirt, bei Ueberschuss desselben entsteht eine intensiv rothe Färbung, auch Kaliumdichromat gibt mit schwefelsaurem Hydrochinanisol eine rothe Färbung.

Wie im Oxychinolinhydrür lässt sich auch im Hydrochinanisol der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzen. Die Nitrosoverbindung entsteht beim Eintragen von Natriumnitrit in die schwefelsaure Lösung des Hydrochinanisols zuerst als dickes, gelbes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Auswaschen und Trocknen lässt es sich durch Umkrystallisiren aus Ligroine in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 87° C. erhalten. Die Nitrosoverbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroine; auf Zusatz von verdünnten Säuren spaltet sie salpetrige Säure ab und bildet einen rothen Farbstoff, durch Alkalien fällbar. Eine mit 0,2661 grm. im Vacuum getrockneter

Substanz ausgeführte Analyse gab 0,617 grm. Kohlendioxyd und 0,153 grm. Wasser, entsprechend 63,1% Kohlenstoff*) und 6,3% Wasserstoff. Eine mit 0,170 grm. ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte 22,5 cc. Stickstoff, entsprechend 14,6% Stickstoff. Für die Formel $C_9 H_9 (NO) N (OCH_3)$ berechnen sich 62,5% Kohlenstoff, 6,25% Wasserstoff und 14,5% Stickstoff.

Halogenderivate des Oxychinolins.

Gegen Halogene verhält sich Oxychinolin wie ein Phenol; jedoch wurden in den beobachteten Fällen immer zwei Wasserstoffatome durch dieselben ersetzt, sowohl bei Einwirkung mit grösserer als auch geringer Menge derselben, und findet die Substitution nur im Benzolkern statt.

Bromverbindung: Brom gibt bekanntlich mit Phenol einen dicken weissen Niederschlag von Tribromphenol, ähnlich wirkt dasselbe auf Oxychinolin. Gibt man zu einer Lösung von Oxychinolin in verdünnter Schwefelsäure, oder auch nur zu in Wasser suspendirtem Oxychinolin überschüssiges Bromwasser, so wird alles Oxychinolin als weisser flockiger Niederschlag gefällt, der sich bald krystallinisch zusammengibt. Das überschüssige Brom wird mit schwefliger Säure entfernt und der Niederschlag gut ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol lässt sich die Bromverbindung in schönen, langen, weissen Nadeln erhalten. War der Niederschlag nicht gut ausgewaschen, so bilden sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothe, amorphe Körper, von einer Reduction durch schweflige Säure herrührend, wie sie Lubavin bei Darstellung des Tribromchinolins auch beobachtet hat; man wendet daher zum Umkrystallisiren besser Benzol an.

In der Hoffnung, eine Monobromverbindung zu erhalten, liess ich zwei Molekel Brom auf ein Molekel in Schwefelkohlen-

*) Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt rührt wohl davon her, dass die Nitrosoverbindung schon beim Stehen über Schwefelsäure salpetrige-Säure abspaltet.

stoff gelöstes Oxychinolin einwirken, es entstand sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aber ebenfalls eine Dibromverbindung war; die Hälfte des angewandten Oxychinolins war also intakt geblieben. Diese Darstellungsweise des Dibromoxychinolins hat jedoch den Vortheil, dass man dasselbe viel leichter rein erhält, als das durch Fällen mit Bromwasser gewonnene.

Eine mit 0,1795 grm. lufttrockener Substanz ausgeführte Analyse ergab 0,029 grm. Wasser und 0,234 grm. Kohlendioxyd, entsprechend 1,7% Wasserstoff und 35,6% Kohlenstoff, für die Formel $C_9 H_5 Br_2 NO$ berechnen sich 1,6% Wasserstoff und 35,6% Kohlenstoff. Bei der Brombestimmung lieferten 0,3264 grm. Substanz 0,403 grm. Bromsilber, entsprechend 52,5% Brom, berechnet 52,8% Brom.

Das Dibromoxychinolin bildet weisse, seidenglänzende, strahlig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 193—195° C. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Ligroine, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, Natronlauge wirkt darauf nicht ein, Silbernitrat gibt damit keinen Niederschlag, in concentrirten Säuren löst es sich, beim Verdünnen scheidet es sich allmählig wieder ab.

Die Chlorverbindung wird erhalten, indem man Chlor in eine Lösung von Oxychinolin in Chloroform einleitet; es scheiden sich hierbei allmählich schwach gelb gefärbte Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol zu reinigen sind. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung bildet schöne, weisse, seidenglänzende, wollig mit einander verbundene Nädelchen vom Schmelzpunkt 163—165° C., ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser. Ihr Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Silbernitrat ist dem der Bromverbindung vollkommen analog.

Die mit 0,1454 grm. Substanz ausgeführte Analyse lieferte 0,0352 grm. Wasser und 0,2692 grm. Kohlendioxyd entsprechend 2,7% Wasserstoff und 50,47% Kohlenstoff, für die Formel

$C_9 H_5 Cl_2 NO$ berechnen sich 2,34% Wasserstoff und 50,48% Kohlenstoff. Bei der Chlorbestimmung gaben 0,1375 grm. lufttrockner Sustanz 0,1827 grm. Chlorsilber entsprechend 32,9% Chlor, berechnet 33,1% Chlor.

Zur Darstellung der Jodverbindung wurde alkoholische Jodlösung so lange zu einer Lösung von Chinophenolkalium in Alkohol gegeben bis sich die Lösung braun färbte und alles Oxychinolin als Jodverbindung gefällt war. Der weisse Niederschlag wurde durch Auswaschen mit Alkohol und Wasser von Jod und Jodkalium befreit, und aus Alkohol krystallisirt. Das Dijodoxychinolin bildet microscopische Nadeln oder Prismen und ist schwer löslich in Alkohol, von Wasser, Benzol, Chloroform wird es gar nicht gelöst, aus heisser alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Erkalten wieder ab. Beim Erhitzen im Capillarrohr gibt es Jod ab, plötzlich auf dem Platinblech erhitzt, stösst es Joddämpfe aus und schwärzt sich.

Die Jodbestimmung nach Carius im geschlossenen Rohr durch Erhitzen mit chromsaurem Kali und Salpetersäure auf 180° ausgeführt, lieferte folgendes Resultat:

0,243 grm. lufttrockner Substanz gaben 0,288 grm. Jodsilber, entsprechend 64% Jod, für die Formel $C_9 H_5 J_2 NO$ berechnen sich 63,98% Jod.

Nitroderivat des Oxychinolins.

Wie Dibromoxychinolin zu Tribromphenol, verhält sich Dinitrooxychinolin zur Picrinsäure. Dasselbe entsteht beim Eintragen von Oxychinolin in concentrirte Salpetersäure und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser als gelbes amorphes Pulver aus. Es ist fast unlöslich in allen Lösungsmitteln, concentrirte Säuren lösen es, um es beim Verdünnen wieder abzuscheiden, aus concentrirter Salpetersäure erhält man beim Verdunsten gelbe Krystalle. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft es rasch. Um es rein zu erhalten wird es in das Natriumsalz übergeführt, welches durch Kochen von Dinitro-

oxychinolin mit concentrirter Sodalösung darzustellen ist und beim Erkalten in schönen, goldglänzenden Nädelchen auskrystallisirt, und dieses wieder mit Säure zersetzt.

0,1829 grm. Substanz lieferten 30,3 cc. feuchten Stickstoff, entsprechend 17,89% für die Formel $C_9 H_5 (NO_2)_2 NO$ berechnen sich 17,87% Stickstoff.

0,145 grm. des bei 110° C. getrockneten Natriumsalzes gaben 0,037 grm. Natriumsulfat, entsprechend 8,5% Natrium, berechnet für $C_9 H_4 (NO_2)_2 NONa$ 8,9% Natrium.

Nitrosoverbindung des Oxychinolins.

Leitet man in eine concentrirte Lösung von Oxychinolin in Schwefelsäure salpetrige Säure ein, so fällt ein gelbbrauner krystallinischer Niederschlag aus, der sich nach dem Auswaschen schwer in Wasser, wenig leichter in Alkohol löst und aus letzterem sich auch nach dem Kochen mit Thierkohle in dunkelgrün gefärbten Blättchen ausscheidet. Die Farbe rührt von einem sich leicht bei der Oxydation des Oxychinolins bildenden grünem Harz her, das in Alkohol leicht löslich ist. Kocht man die Blättchen wiederholt mit viel Wasser, so krystallisiren beim Erkalten silberglänzende Blättchen aus. Sie lösen sich sehr leicht in kohlensauren und ätzenden Alkalien, sowie in verdünnten Säuren und sind nur durch sehr vorsichtigen Säurezusatz aus concentrirter alkalischer Lösung wieder auszufällen. Bei spontanem Erhitzen verpufft die Verbindung, auf Zusatz von Phenol und Schwefelsäure tritt beim Verdünnen mit Wasser eine rothe Färbung auf, die auf Zusatz von Aetznatronlauge in eine gelbbraune übergeht. Das Fehlen der für Nitrosoverbindungen charakteristischen Reaktion hielt mich lange ab, diese Verbindung als Nitrosokörper anzusehen, jedoch wiederholt damit ausgeführte Analysen liessen darüber keinen Zweifel aufkommen.

0,121 grm. lufttrockner Substanz lieferten 0,275 grm. Kohlendioxyd und 0,0355 grm. Wasser.

0,154 grm. lieferten 22,5 cc. feuchten Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen 3,25% Wasserstoff, 62% Kohlenstoff, 16,2% Stickstoff, für die Formel $C_9 H_6 (NO) NO$ berechnen sich 3,4% Wasserstoff, 62% Kohlenstoff und 16,6% Stickstoff.

Wäre der Körper eine Mononitroverbindung, so würden der Formel $C_9 H_6 (NO_2) NO$ folgende Procentwerthe entsprechen: 56,8% Kohlenstoff, 3,15% Wasserstoff, 14,7% Stickstoff.

Die Reduction der Nitrosoverbindung gelingt sehr leicht sowohl mittels alkoholischem Schwefelammon, als mit Zinn und Salzsäure, der Amidokörper oxydirt sich aber an der Luft so rasch, dass ich ihn nicht näher untersuchen konnte.

Sulfosäure des Oxychinolins.

Lässt man Oxychinolin mit dem zehnfachen Gewichte concentrirter reiner Schwefelsäure 24 Stunden in der Kälte stehen, so scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser Krystalle einer Sulfosäure des Oxychinolins ab, welche aus heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Blättern oder Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Diese Oxychinolinsulfosäure ist in Wasser nur beim Kochen löslich, aus der erkaltenden Lösung scheiden sich die Krystalle sehr rasch ab. Die Ausbeute ist eine quantitative. In reinem Zustande bildet die Sulfosäure fast farblose Nadeln oder Blätter, von intensiv bitterem Geschmack; beim Erhitzen im Reagenzrohr schmelzen sie unter Zersetzung und Bildung von Oxychinolin und Schwefeldioxyd. Die Sulfogruppe scheint mit dem Oxychinolin nicht sehr fest verbunden zu sein, denn schon beim Auflösen in heissem Wasser findet spurenweise Zersetzung statt, und Eisenchlorid gibt damit die charakteristische Oxychinolinreaction. Die Säure krystallisirt mit $2^1/_2$ Molekeln Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 110° C. vollkommen entweicht.

0,735 grm. lufttrockne Substanz verloren beim Trocknen 0,078 grm. Wasser, entsprechend 10,6%, berechnet für $C_9 H_6 (SO_3 H) NO + 2^1/_2 H_2 O$, 10,6% Krystallwasser.

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab für obige Formel stimmende Zahlen. 0.1367 grm. Sulfosäure lieferten 0.241 grm. Kohlendioxyd und 0.043 grm. Wasser, entsprechend 48% Kohlenstoff (berechnet 48%) und 3,4% Wasserstoff (berechnet 3,1%).

Das Natriumsalz der Sulfosäure erhält man in grossen glänzenden Krystallen beim Neutralisiren der Lösung der Sulfosäure mit Soda, zugleich entsteht etwas Oxychinolin, durch den Geruch wahrnehmbar.

Es ist das primäre Salz der Oxychinolinsulfosäure und krystallisirt mit 3 Molekeln Wasser. Beim Trocknen bei 110° C. verloren 0.804 grm. des lufttrocknen Salzes 0.1415 grm. Krystallwasser, entsprechend 17%. Der Formel $C_9H_6(SO_3Na)NO + 3H_2O$ entsprechen ebenfalls 17% Krystallwasser. Die mit 0.2208 grm. des getrockneten Salzes ausgeführte Natriumbestimmung ergab 0.0625 grm. Natriumsulfat, entsprechend 9% Natrium, für obige Formel berechnen sich ebenfalls 9% Natrium. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt das Salz und entwickelt Geruch nach Oxychinolin.

Die Barytsalze bilden sich beim Neutralisiren der Sulfosäure mit Barytwasser und scheiden sich als äusserst schwer löslicher weisser Niederschlag ab, während zugleich die überstehende gelb gewordene Flüssigkeit stark nach Oxychinolin riecht. Durch oftmaliges Kochen mit heissem Wasser wird der Niederschlag in Lösung gebracht, aus der sich zunächst in geringer Menge prachtvolle gelbe Nadeln des sekundären Barytsalzes abscheiden, welches mit 4 Molekeln Krystallwasser krystallisirt.

0.428 grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Trocknen bei 110° C. 0.0705 grm. Wasser, entsprechend 16,5%. Die mit 0.2505 grm. getrockneten Salzes ausgeführte Barytbestimmung ergab 0.1594 Baryumsulfat; für die Formel $C_9H_5N\left(\begin{matrix}SO\\O\end{matrix}\right)Ba) + 4H_2O$ berechnen sich 38% Baryum (gef. 37.5%) und 16,5% Wasser.

Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das primäre Barytsalz in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche $1^1/_2$ Molekel Krystallwasser enthalten. Die mit 1,144 grm. des lufttrocknen Salzes ausgeführte Wasserbestimmung ergab 0,048 grm. Wasserverlust, entsprechend $4{,}2\%$, beim Bestimmen des Barytgehaltes wurden aus 0,4572 grm. lufttrockner Substanz 0,1767 grm. Baryumsulfat erhalten, entsprechend $22{,}3\%$ Baryum. Für die Formel $(C_9H_6ONSO_3)_2Ba + 1^1{}_2H_2O$ berechnen sich $22{,}3\%$ Baryum und $4{,}4\%$ Wasser.

Da die Sulfogruppe so lose mit dem Oxychinolinrest verbunden ist, gelang es nicht, dieselbe durch die Cyangruppe zu ersetzen, und so zu einem Cyanid, oder einer Carbonsäure des Oxychinolins zu gelangen. Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Cyankalium ging reines Oxychinolin über, der Rückstand verkohlte.

Auch zu Kohlendioxyd scheint Oxychinolin keine Affinität zu besitzen; wenigstens konnte weder durch Einwirkung des ersteren auf Chinophenolnatrium bei verschiedenen bis 220° C. gesteigerten Temperaturgraden, noch durch Einleiten desselben in die mit metallischem Natrium versetzte Lösung des Oxychinolins in Benzol, noch durch Einwirkung auf ein Gemenge von Oxychinolin und metallischem Natrium eine Spur von einer Oxychinolincarbonsäure erhalten werden.

Ebenso wenig gelang es, die Sulfogruppe durch Schmelzen der Säure mit Aetznatron durch die Hydroxylgruppe zu substituiren. Es resultirte ein brauner amorpher Rückstand, aus dem sich kein Dioxychinolin gewinnen liess. Vielleicht liefert ein mit grössern Mengen, als mir augenblicklich zu Gebote standen, ausgeführter Versuch bessere Resultate.

Zur Kenntniss einiger Chinolinderivate.

Amidochinolin.

Erhitzt man Oxychinolin mit der doppelten Menge Chlorzinkammoniak ungefähr zwei Stunden im Oelbad auf 180° C., so schmilzt die Mischung unter Abgabe von Ammoniak und Wasserdämpfen. Die Schmelze wird in Salzsäure gelöst, mit Natronlauge übersättigt und ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. Es destillirt ein dickes farbloses Oel, das schon im Kühler zu prächtigen schmalen Blättern erstarrt. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroine genügt, diesen Körper rein bei unverändertem Schmelzpunkt 66—67° C. zu erhalten. Die Analyse ergab, dass bei dieser Operation die Hydroxylgruppe des Oxychinolins durch die Amidogruppe substituirt wurde, der erhaltene Körper also ein Amidochinolin ist. Dasselbe ist leicht löslich in verdünnten Säuren und bildet damit gelbgefärbte Salze. Mit Kaliumdichromat bildet das schwefelsaure Salz einen blutrothen Farbstoff. 0.186 grm. der getrockneten Substanz lieferten 0.5119 grm. Kohlendioxyd und 0.0938 grm. Wasser, entsprechend 72.5% Kohlenstoff und 7.6% Wasserstoff, für die Formel $C_9H_6(NH_2)N$ berechnen sich 72.4% Kohlenstoff und 7.4% Wasserstoff.

Bekanntlich hat Koenigs durch Reduktion seines Nitrochinolins ebenfalls ein Amidochinolin erhalten, dass sich mit dem aus Oxychinolin gewonnenen vollkommen identisch erwies.

Hieraus folgt, dass die substituirend eingetretenen Gruppen sowohl im Nitro- resp. Amidochinolin, als auch im Oxychinolin und, wie sogleich nachzuweisen, auch in der Chinolinsulfosäure dieselbe Stellung zum Stickstoff einnehmen, für welche ja Eingangs dieser Abhandlung die Ortho-, 1—2 Stellung, bewiesen wurde.

Cyanchinolin und Chinolincarbonsäure.

Um die Stellung der Sulfogruppe zum Stickstoff in der Chinolinmonosulfosäure zu ermitteln, wurde letztere in das Cyanid und die Carbonsäure des Chinolins übergeführt.

Unterwirft man gleiche Molekel des Natriumsalzes der Sulfosäure und reinen Cyankaliums der trocknen Destillation, so erhält man als Destillationsproduct Cyanchinolin. Zur Darstellung dieses Körpers wurden 70 grm. chinolinsulfosaures Natrium und 20 grm. reines Cyankalium innig gemischt in eine Retorte gebracht und das Gemenge anfangs im Sandbade, später über freier Flamme erhitzt. Die Masse kam unter theilweiser Verkohlung in's Schmelzen und es destillirten neben etwas Blausäure, Cyanammonium und Ammoniumcarbonat circa 25 grm. eines dicken, braunen Oels über. Dasselbe wurde durch Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge gereinigt, getrocknet und zur weitern Reinigung nochmals destillirt. Neben kleinen Spuren von Chinolin ging über 360° C. ein farbloses Oel über, das schon im Kühler theilweise krystallinisch erstarrte, später destillirte noch eine nicht mehr fest werdende, ölig schmierige Substanz. Der krystallinische Körper wurde zur Entfernung der öligen Nebenprodukte zwischen Filtrirpapier gepresst und aus Ligroine mehrmals umkrystallisirt. Eine mit dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körper ausgeführte Stickstoffbestimmung gab für die Formel $C_9 H_6 (CN) N$ gut stimmende Zahlen.

Angewandt wurden 0,214 grm. Substanz, erhalten 33,5 cc.

feuchten Stickstoffs, entsprechend 17,9% für obige Formel berechnen sich 18,1% Stickstoff.

Der erhaltene Körper war somit als Cyanid des Chinolins aufzufassen; er war leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Ligroine und Wasser. Mit Wasserdämpfen verflüchtigte er sich. Aus Ligroine liess er sich in perlmutterglänzenden, weissen rosettenartig zusammengehäuften Prismen erhalten, aus Wasser krystallisirte er in feinen, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt lag uncorr. bei 87—88° C.

Durch concentrirte Salzsäure lässt sich das Cyanid leicht verseifen, langsam findet der Process schon bei 100° C, rascher beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° C. statt. Es entsteht hierbei eine Carbonsäure des Chinolins von der Zusammensetzung $C_9 H_6 N COOH$. Zur Darstellung derselben wurde der Inhalt der Röhre nach vollendeter Reaktion auf dem Wasserbad zum Trocknen verdampft und nach Vertreibung des überschüssigen Chlorwasserstoffs das salzsaure Salz der Chinolincarbonsäure durch Wasser, unter Zugabe eines Tropfens Ammoniak zersetzt, die Säure schied sich als weisser, feinpulveriger, krystallinischer Niederschlag aus und wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und vorsichtiges Sublimiren weiter gereinigt.

Eine mit 0,158 grm. der bei 110° C. getrockneten Substanz ausgeführte Analyse ergab 0,062 grm. Wasser und 0,404 grm. Kohlendioxyd. entsprechend 4,3% Wasserstoff und 69,6% Kohlenstoff, für die Formel $C_{10} H_7 NO_2$ berechnen sich 4% Wasserstoff und 69,4% Kohlenstoff.

Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, selbst beim Kochen; beim Erkalten scheidet sie sich als feines krystallinisches Pulver aus; bei vorsichtigem Sublimiren lässt sie sich in wollartigen Gebilden erhalten; bei spontanem Erhitzen im Reagenzrohr schmilzt sie zu einer dunklen Flüssigkeit und entwickelt Chinolindämpfe. Ihr Schmelzpunkt liegt

über dem Siedepunkt der Schwefelsäure. In Säuren ist sie leicht löslich unter Bildung von salzartigen Verbindungen, die durch Wasser und verdünnte Alkalien sich leicht wieder zersetzen lassen. Das salzsaure Salz bildet lange, farblose, durchsichtige, flache Prismen. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der Lösung in gelben Krystallen ab, die unter dem Microscop als zusammengehäufte Blättchen erscheinen; einmal abgeschieden ist das Salz schwer löslich in Wasser und Salzsäure.

Eine mit 0,3024 grm. des bei 110° getrockneten Salzes ausgeführte Platinbestimmung ergab 0,0775 grm. Platin, entsprechend 25,62% . Für die Formel $(C_{10} H_7 NO_2 Cl)_2 Pt Cl_4$ berechnen sich 25,6% Platin.

Mit Basen bildet die Säure wohl charakterisirte Salze. Das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich; es scheidet sich als flockiger, farbloser, lichtbeständiger Niederschlag aus, wenn man die neutrale Ammonsalzlösung mit Silbernitrat versetzt, beim Kochen mit Wasser wird derselbe krystallinisch.

Eine mit 0,346 grm. der bei 110° getrockneten Substanz ausgeführte Silberbestimmung ergab 0,133 grm. Silber, entsprechend 38,44% , für die Formel $C_9 H_6 NCO_2 Ag$ berechnen sich 38,5% Silber.

Mit essigsaurem Kupfer erzeugt das neutrale Ammonsalz einen lichtgrünen Niederschlag, der sich nach mehrtägigem Stehen in prachtvolle violette Nadeln oder schmale Blättchen verwandelt. Mit Kobaltnitrat erhält man schöne rosarothe Prismen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind, mit Chlorcalcium bilden sich in concentrirter Lösung farblose Nadeln, häufig zu prachtvollen Rosetten vereinigt, die sich in heissem Wasser leicht lösen.

Diese Reaktionen der Chinolincarbonsäure lassen ihre Identität mit der von Skraup aus Metanitro- und Metaamidobenzoësäure durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure erhaltenen Chinolinbenzcarbonsäure nicht mehr bezweifeln. Die

am Benzolkern stehende Carboxylgruppe nimmt daher die Metastellung zum Stickstoff ein. Allerdings sind hierfür zwei Isomerien möglich, nach Skraup's Ansicht dürfte jedoch die Annahme der 1,5 Stellung der wirklichen Constitution näher kommen, da die Ortho- und Paracarbonsäure nach seinen Untersuchungen einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen. Es müsste demnach auch der Schwefelsäurerest der Chinolinsulfosäure die 1,5 Stellung einnehmen, was mit der für die Orthostellung der Hydroxylgruppe im Oxychinolin bereits beigebrachten Beweisen im Widerspruche steht.

Zur Ausführung obiger Versuche war aus den Rückständen mittelst Kalk und Schwefelsäure gewonnene Chinolinsulfosäure verwendet worden, welche allerdings grösstentheils Metachinolinsulfosäure darstellt. Ein mit zuerst auskrystallisirter Sulfosäure wiederholter Versuch lieferte nur Spuren des festen Cyanchinolins, und grössere Mengen des Oels, welches beim Verseifen eine mit Orthochinolinbenzcarbonsäure Skraup's identische Carbonsäure lieferte. Es entstehen also beim Sulfuriren des Chinolins zwei Sulfosäuren von denen die zuerst auskrystallisirende grösstentheils Ortho-, die in Lösung bleibende Metachinolinsulfosäure darstellt. Untersuchungen, um beide Säuren vollständig zu trennen und ein Metaoxychinolin daraus zu gewinnen, sind im Gang.

Zum Schluss drängt es mich noch, Herrn Privatdocent Dr. Otto Fischer, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für seine äusserst werthvolle und in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterweisung und Unterstützung in Rath und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen möchte ich Herrn Professor Dr. Adolf Baeyer für das Interesse danken, welches er dieser wie meinen übrigen während meiner Studienzeit in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten zuwandte.

Inhalt.

		Seite
I.	Einleitung	3
II.	Zur Constitution des Oxychinolins	11
III.	Darstellung des Ausgangsmaterials	14
IV.	Darstellung des Oxychinolins	16
V.	Derivate des Oxychinolins	20
VI.	Zur Kenntniss einiger Chinolinderivate	34